摩砕によるリン酸二水素カルシウムの縮合とメタリン酸カルシウムの分解^{*1,2}

(昭和 43 年 5 月 27 日 受理)

荒井 康夫・青木 繁樹^{*3}

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の結晶に摩砕のような機械的処理を加えることにより生ずるメカノケミカル効果について検討をおこなった。

摩砕中、微細分化された $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、昇温することなしに結晶水をうしないながら、しだいに低結晶性の $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ に移行してゆく。摩砕がさらに進むと、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 構造内の H_2PO_4^- 錯イオンの一部が破壊、縮合され、少量のピロリン酸イオンが検出されるにいたる。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ への移行およびオルトリン酸イオンの縮合は常温で表面積の変化とともにゆるやかに進行するが、昇温によっていちじるしく促進される。 H_2O 1 mol をうしなうに必要な時間は常温で 240 時間、70°C で 168 時間、90°C で 144 時間である。さらに全 P_2O_5 にたいするピロリン酸態 P_2O_5 の最高生成量は室温で 5%、70°C で 11%、90°C で 15% であった。

試薬 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 600°C で加熱してえた $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ はきわめて安定な結晶でシャープな X 線回折ピークをしめすが、摩砕中の微細分化された結晶は吸湿性を有し、きわめてブロードな回折ピークをしめす。264 時間摩砕による加水分解の最終生成物としてえられた無定形相はメタリン酸イオンの P-O-P 結合の切断により生成した各種鎖長の縮合リン酸二水素カルシウムよりなること、およびこの相は $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 220~320°C 熱分解によって生成する無定形相とほとんど同一組成をとることがあきらかにされた。

1 緒 言

著者らはさきに $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解について検討し、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ が消滅してから $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ が出現するまでの 220~320°C にわたるかなり広い温度範囲において、熱分解生成物が無定形相として存在し、ペーパークロマトグラムからこの相は、 $(\text{Ca}_x, \text{H}_y)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}(2x+y=n+2, n=1, 2, 3\cdots)$ で式示される各種鎖長の縮合リン酸二水素カルシウムであることをあきらかにした¹⁾。本報では摩砕によるメカノケミカル効果により、昇温することなしに $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は脱水縮合し、 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ は吸湿分解して、上記と同じ組成の無定形相が生成することをみとめたので報告する。

結晶の細分化による有機モノマーの重合や有機ポリマーの切断についてはすでに知られ²⁾、アルカリ金属系縮合リン酸塩についても摩砕による環状および長鎖状構造の開裂や切断が、本岡らによって論ぜられているが^{3,4)}、肥料塩に関係するカルシウム系縮合リン酸塩に関してはいまだ検討されておらず、とくにオルトリン酸塩のメカノケミカルな脱水縮合については本報でみいだされた新しい事実である。

2 試料および実験方法

2.1 試 料

試料リン酸二水素カルシウム一水塩 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は特級試

薬（フレーク状結晶、50 メッシュフルイ全通物）を 70°C で 2 時間乾燥したのち使用した。乾燥物は比較的吸湿しやすく、その結果、摩砕効果が低下する傾向がみられるので、乾燥後ただちに供試した。供試前の付着水分はいずれも 0.5% 以下である。念のため乾燥物のペーパークロマトグラムも検討したが、リン酸分はすべてオルトリン酸態であることがたしかめられた。

試料メタリン酸カルシウム $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ は上記の $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 600°C で 5 時間加熱したのち、粉碎して 50 メッシュフルイ全通物としたもので、X 線回折により $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ であることをたしかめた。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解による $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の生成についてはすでに検討しており¹⁾、上記の加熱条件はその結果を参考としてさだめた。 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ は水、酸にたいして不溶性⁵⁾の安定な結晶性物質で、試料の 1 N HCl に対する 24 時間後の溶出率は 0.6%、ペーパークロマトグラムによればリン酸分の 99% 以上がメタリン酸態である。

2.2 実験方法

試料の摩砕にもちいる摩砕機は常温摩砕にはメノー乳鉢(φ 120 mm×30 mm, 乳棒: φ 40 mm, 60 rpm, 1 本)をもちい、高温摩砕には温度自動調節可能の湯浴中におさめられた磁製乳鉢(φ 250 mm×140 mm, 乳棒: φ 45 mm, 100 rpm, 2 本)の 2 種類をもちいた。湯浴にはグリセリンを充たし、これを外部から加熱して乳鉢摩砕面を所定温度に保持し、温度測定精度は 70~90°C の範囲で ±3°C であった。試料の採取量はメノー乳鉢で 10 g, 磁製乳鉢で 50 g とした。

試料は所定温度で所定時間摩砕したのち、結晶の細分化の程度を BET 法による比表面積、X 線回折図形におけるピーク幅の増大による結晶子の大きさ⁶⁾から求め、組成変化を化学分析、X 線回折、ペーパークロマトグラフ分析によって追跡した。ペーパークロマトグラフ分析方法についてはすでに詳述した¹⁾ので省略するが、水溶解分および 6% EDTA ニナトリウム(二水塩)中性溶液溶解分について展開をおこなった。

さらに、摩砕物の一部については、さきの報告¹⁾において、

5) 日本化学会編, “化学便覧 I”, 丸善 (1966) p. 125.

6) R.C.Rau, *Norelco Rept.*, 10, 114 (1963).

*1 この報文を「縮合リン酸塩肥料に関する研究 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報), 荒井康夫, 永井彰一郎, 工化, 71, 801 (1968).

*3 Yasuo ARAI, Shigeki AOKI 日本大学理工学部工業化学科: 東京都千代田区神田駿河台。

1) 荒井康夫, 永井彰一郎, 工化, 70, 1299 (1967).

2) 井伊谷鋼一, 他共編, “粉体の物性と工学”, 化学同人 (1967) p. 63.

3) 本岡 達, 橋詰源蔵, 小林正光, 日化, 87, 255, 953 (1966); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2095 (1967).

4) 本岡 達, 橋詰源蔵, 小林正光, 日本化学会第 20 年会予講集 II (1967) p. 135.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解によってえた無定形物質の安定化のためにおこなったアンモニア処理を、まったく同じ方法でこころみた。すなわち、摩砕物の約 1 g を ϕ 30 mm $\times$ 30 mm の秤量ビンにいれていたらならし、フタを開放したまま $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 飽和空気中 (1:1 NH_4OH を大型デシケーターの底部にいれ、密閉、飽和させたもの) に所定期間おいたのち、アセトンですばやく洗浄、風乾したものを試料として、アンモニア化にともなう組成変化を分析した。

3 実験結果および考察

3.1 摩砕による $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水縮合

まず、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶の摩砕による脱水、無定形化、無定形相中におけるピロリン酸塩の生成についてのべる。

図 1 は $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の常温摩砕物の X 線回折図形の変化を $17\sim 27^\circ (2\theta)$ の範囲でしめたもので、X 線発生条件 target $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 10 mA, 入射条件 div. slit 1° , rec. slit 0.2 mm, scale factor 8, mult. 1, time const. 2, 走査条件 $0.5^\circ 2\theta/\text{min}$, チャート速度 1 cm/min の査動によりえたものである。図形 A の原試料は摩砕にともない、B から E の状態に変化してゆく。摩砕 120 時間ですでに脱水による $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の生成がみとめられ、144 時間では $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は完全に消滅し、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 相だけとなる。図形 F は原試料の 170°C , 1 時間加熱物の図形で結晶性良好の $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 相よりなることがしめされているが、図形 E の 192 時間摩砕物にみられる $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 相は

これとくらべると回折ピークのひろがりが大きく、結晶性はかなり低いことがみとめられる。E と F の状態を比較するため $25.4^\circ (2\theta)$ の回折ピークの面積比から $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の量的比率を求めると 55:100 となり、192 時間摩砕物中にはかなりの無定形相が存在することが推察される。

摩砕面を 70°C , 90°C に加熱した場合の X 線回折図形変化も図 1 とほとんど同様の過程をたどり、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はしだいに微晶質 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の移行する。ただし、その速度はいちじるしく促進され、図形 E の状態に達する時間は 70°C で 120 時間 90°C で 96 時間に短縮される。図形 C~E の状態の摩砕物はかなりの吸湿性があり、X 線回折図形の記録中に吸湿し $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のピークが成長するほどすみやかであるが、摩砕中はほとんど吸湿することなく、乳鉢摩砕面に粉末が固着するような現象はみられない。このように微晶質 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ からなる摩砕物が表面エネルギーの増大や構造不整の発生によりきわめて活性にとんだ状態にあるにもかかわらず、機械的エネルギーが加えられている間は脱水が支配的で吸湿がおこりにくい状態にあることは注目される。この現象はあとでべる $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の摩砕物が吸湿、水和が支配的であるのと対照的で、水分子との結合の強さと密接な関係にあると思われる。

図 2 は摩砕中の組成変化を常温、 70°C , 90°C の場合で比較したもので、摩砕にともなう結晶の細分化の程度は結晶子の大きさおよび比表面積の変化からうかがうことができる。結晶子の大きさを測定するための回折ピークはなるべく高角度側のがぞまいが、他相のピークに干渉されることなくしかも適当な強度をもつピークは少ないので、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で $22.8^\circ (2\theta)$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ で $25.4^\circ (2\theta)$ を選定した。BET 法比表面積は 3 回の測定による平均値および 95% 信頼限界を図示した。再現性のよい測定値を与えるには試料を 200°C で真空脱気する必要があるが、本実験の試料は脱水縮合がおこるので 70°C で 24 時間乾燥したのち測定した。原試料の結晶子の大きさは $2000 \text{ \AA}$ 程度でかなりの高結晶性であるが、摩砕により $700\sim 250 \text{ \AA}$ 程度まで小さくなり、比表面

図 1 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 摩砕物の X 線回折図形 (常温)

A: 原試料, B: 96 hr, C: 120 hr, D: 144 hr, E: 192 hr, F: 原試料の 170°C , 1 hr 加熱物

図 2 摩砕による $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成変化

乳鉢摩砕面の温度 ○: 常温, ⊙: 70°C , ●: 90°C

積は $2.5 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ にまで増大する。しかし、摩砕温度に関係なく、この程度が細分化の限界で摩砕を 200 時間以上つづけても大きな変化はみられない。摩砕能力の点ではメノー乳鉢は磁製乳鉢にまさることは当然であるが、前者は常温、後者は 70°C 、 90°C でもいい、後者の場合は脱水がすみやかにおこなわれ摩砕物の摩砕性は比較的良好となることから、両者の摩砕効果にははっきりとした差はあらわれていない。

摩砕にともなう $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の変化は図 1 の図形変化からあきらかであるが、その移行の程度は、図 2 の $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ モル比の変化からみられるように摩砕時間とともにほぼ直線的に減少している。ここで H_2O (%) は摩砕物の 800°C 強熱減量から求め、 P_2O_5 (%) は強熱残分を $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ とみなし、これに 0.7168 の係数をかけて求めたものである。摩砕により、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 1 mol の結晶水がとんで、 $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ モル比が $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ にたいする値 2.0 に達するには、常温で 240 時間、 70°C で 168 時間、 90°C で 144 時間であるが、実際には、これらの時間よりもはるかに早い時間、すなわち 48~72 時間において、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の分子内脱水による縮合がおこり、ペーパークロマトグラム上はピロリン酸イオンがあらわれ、その後、摩砕の進行とともにしだいにその量を増してくる。

摩砕による $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶の構造破壊の過程について考察してみよう。細分化により破壊された結晶の切断面には、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶を構成する各種結合の開裂がみられるはずである。まず、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶の構成を考えると、 H_2PO_4^- 四面体錯イオンが構造の骨格となり、これら

の間隙に Ca^{2+} イオンおよび H_2O 分子が充填され、 Ca^{2+} イオンは隣接する H_2PO_4^- 錯イオンと H_2O 分子の有する O 原子を共有して右図のような配置をとるであろう。

このような構造の結合のなかで、もっとも結合力が弱く切断されやすいのは H_2PO_4^- 錯イオン間の水素結合①と Ca^{2+} イオンと H_2O 分子の双極子との相互作用による結合②であろう。したがって、摩砕により生じた切断面には①、②の結合をもっとも多くふくむと考えられ、 $\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}$ 間結合の切断の結果、 H_2O 分子は揮散し、 Ca^{2+} イオンおよび H_2PO_4^- 錯イオンは再配列によって $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 結晶を構成するにいたる。このようにして $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 変化がおこるが、摩砕による細分化がさらに進行すると、 H_2PO_4^- 錯イオンの破壊がおこる。すなわち、 H_2PO_4^- 錯イオンの破壊には O-H 間結合③、P-O 間結合④の切断が考えられ、その結果はつぎの (1)、(2) 式に示すようなフリーラジカルが生成し、これらが (3) 式のように結合してピロリン酸イオン $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ が生成するものと思われる。

このようにしてピロリン酸イオンは摩砕物粒子のおもに切断面に生成するものと考えられるが、図 2 にしめすように常温では全リン酸分の約 5% を限度としてこれ以上増加しない。むしろ、さらに、摩砕により $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 錯イオンの P-O-P 結合は再び開裂して、ピロリン酸イオンの検出量はむしろ低下の傾向さえみとめられる。この原因として縮合反応層は摩砕物表面に形成されやすいから、ピロリン酸イオンの生成量増加は摩砕物の比表面積増加と密接な関係にあること、しかし、さきにも述べたようにメノー乳鉢で 200 時間程度の摩砕で結晶の細分化は限界に達し、その後比表面積の大きな変化はみとめられないこと、さらに $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ モル比も 2.0 以下まで脱水するのは困難であること、などがあげられる。すなわち、ここにある種のメカノケミカル平衡が成立したものと考える。乳鉢の摩砕面を加熱すると、縮合反応は促進され、 70°C で全リン酸分の約 11%、 90°C で約 15% がピロリン酸基に変化するが、これらの場合も以上の値を最高として 200 時間以上ではやはり結果がばらついてくる。ピロリン酸基以上の高度の縮合リン酸基はまったくみとめられず、ピロリン酸基はすべて水溶性で、無定形 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ のなかに微晶質 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として存在するものと思われる。 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の安定性についてはすでに前報でくわしくのべた。

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解について、すでに、著者らは、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の脱水は $120 \sim 130^\circ\text{C}$ において達せられ、ひきつづき $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の分子内脱水に移行することをあきらかにしている¹⁾。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶を摩砕、細分化すると、脱水、縮合に必要な活性化エネルギーはいちじるしく低下して、摩砕による機械的エネルギーの供給だけにより熱分解とまったく同じ構造変化が観察されたことは興味深い。

3.2 摩砕による $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の加水分解

つぎに $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 結晶の摩砕による吸湿、無定形化、無定形相中における各種縮合リン酸塩の生成についてのべる。

図 3 は $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ のメノー乳鉢使用による摩砕物の X 線回折図形の変化を $19 \sim 27^\circ (2\theta)$ の範囲でしめたもので、測定条件は図 1 の場合と同じである。すでにのべたとおり $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ は水や酸と反応しにくい安定物質で、原料は図形 G にみられるように発達した結晶（結晶子の大きさ $1750 \text{ \AA}$ ）であるが、摩砕

図 3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 摩砕物の X 線回折図形
G: 原料 H: 48 hr I: 120 hr J: 264 hr

表 1 摩砕による β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ の組成変化

実験 番号	摩砕 時間 (hr)	組 成				各リン酸基 P_2O_5 /可溶性 P_2O_5 (%) ^{d)}							β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ^{f)} 結晶子の大きさ (Å)
		$\text{H}_2\text{O}^a)$ (%)	$\text{P}_2\text{O}_5^b)$ (%)	溶解率 ^{c)} (P_2O_5 %)	$\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ モル比	ortho-	pyro-	tripoly-	tetra- poly-	penta- poly-	hexa- poly-	higher poly- ^{e)}	
1	0	0	71.7	58.4	—	0.8	—	—	—	—	—	99.2	1750
2	48	0.4	71.4	60.3	0.04	1.0	4.5	0.8	—	—	—	93.7	430
3	96	0.9	71.0	63.4	0.10	6.7	10.6	2.5	2.1	0.7	—	77.4	380
4	120	1.7	71.5	68.3	0.20	10.6	25.7	5.8	0.6	0.7	—	70.6	350
5	168	3.2	69.4	71.4	0.36	12.4	32.3	3.3	1.4	0.3	—	50.2	200 以下
6	216	4.6	68.4	87.7	0.53	15.6	34.3	5.4	2.3	0.6	0.4	41.4	無定形
7	264	5.2	68.0	90.6	0.60	21.3	37.2	11.3	2.6	1.1	0.6	25.9	〃
8 ^{g)}	—	5.0	68.1	93.5	0.58	18.3	34.4	17.2	0.4	—	—	29.7	〃

a) 800°C 強熱減量, b) $(100\% - \text{H}_2\text{O} \%) \times 0.7168$, c) 6% EDTA ナトリウム塩中性溶液可溶性 P_2O_5 /全 P_2O_5 , 抽出時間: No. 1, 2 は 120 hr, No. 3, 4 は 72 hr, その他は 24 hr, d) 前記可溶性 P_2O_5 のペーパークロマトグラム, e) heptapoly~meta の高鎖長縮合リン酸基, f) 35.2° (2θ) ピークについて測定,

g) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 260°C, 2 hr 加熱物.

が進むにつれて、回折ピークの強度の減少と拡散がおこり、摩砕 264 時間後にはほぼ無定形構造に変化する(図形 J)。図形 G から H までの状態においては摩砕物はまださらさらしているが、大気中の水分を粒子表面に吸着しながら摩砕は進行し、摩砕 100 時間以上になると、摩砕物は回転する乳棒により乳鉢摩砕面におしつけられ吸湿した水分により溶着したり、あるいは乳棒と接触しない乳鉢内面上部におしあげられて、摩砕が十分おこなわれない状態となる。したがって、図形 J のような状態になってからは、しばしば乳棒の回転をとめ、固着物のかきおとしをおこなう必要がある。

β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 結晶の構成を考えると、 PO_4 四面体がたがいに O 原子を共有して鎖状に配列した巨大な $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ イオンを形成し、その間隙に Ca^{2+} イオンが充填された構造をとるであろう。したがって、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 構造が破壊される場合、鎖状の P-O-P 結合が切断される確率が

さきに $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の摩砕初期において、比較的結合の弱い

$\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}$ 間の切断による

脱水が、支配的であったが、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ の切断面

においては共有結合性の

って多くの $\text{O}-\text{P}^+$, $\text{O}^- - \text{P}$ 結合が生成して、きわめて活性にとんだ表面となり、大気中の水分を吸着して $\text{P}-\text{OH}$ 結合を形成して安定化される。したがって $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の場合、摩砕物は吸湿性が大きいにもかかわらず摩砕中の吸湿はほとんどみとめられなかったが、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ の場合は摩砕中粒子表面積の増大とともに吸湿がおこり、とくに図形 J のような無定形物質を乳鉢外部にとりだすと、すみやかに吸湿、加水分解がおこり、ついには粘着性をおびるにいたる。したがって、摩砕物の比表面積の測定は不可能であった。

この β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ の摩砕により生ずる吸湿性の無定形物質は、さきに著者が $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 220~320°C 熱分解生成物として報告した無定形物質 $(\text{Ca}_x, \text{H}_y)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($2x+y=n+2$, $n=1, 2, 3, \dots$) にきわめてよく類似している。 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ の結晶には同質多形が知られ、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解により 550~910°C で β 相, 910~975°C (融点) で α 相が生成し、水蒸気の存在下 310~500°C で γ 相が存在するといわれる。著者らは、大気中で $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を熱分解すると $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow$ 無定形相

$(\text{Ca}_x, \text{H}_y)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1} \rightarrow \gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2 \rightarrow \beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の過程をへることをあきらかにしたが¹⁾、図 3 では $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の無定形化だけをしめし、その過程で $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の生成はみとめられない。

表 1 は摩砕による $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の組成変化を化学分析、ペーパークロマトグラフ分析により追跡したものである。 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 結晶は摩砕にともない結晶子の大きさは 1750 Å から 200 Å 以下にまで低下し、摩砕時間 216~264 時間には完全に無定形化するとともに、吸湿により 0.6 mol 程度の水分子を構造内部にとりいれていることがわかる。

水や酸に不溶性の $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ でも pH 7 に調節した 3~6% EDTA 中性溶液と長時間接触させると、かなりの溶解性を示すことが知られているが⁷⁾、本報でもこの方法により摩砕物を溶解し、可溶性 P_2O_5 のペーパークロマトグラムをえた。試料の完全溶解には長時間が必要で、その過程で加水分解がおこるおそれがあるため、摩砕物の化合水量に応じて溶解時間を適当に定め、溶解分を口紙上にスポット、展開した。すなわち、化合水量の多い摩砕物はそれだけ加水分解物生成量も多いわけで、溶解時間も比較的短くてすむ。また、摩砕物はきわめて微細で別による不溶解残分の分離ができないので、遠心分離機により、液相を分離し、その P_2O_5 濃度から溶解率を求めた。X線回折によると不溶解残分は $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ からなり、これにメノウ乳鉢の摩滅により混入した少量の石英がみとめられた。

溶解率および可溶性 P_2O_5 のペーパークロマトグラムからわかることは、摩砕、吸湿の進行により $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の加水分解が徐々におこり、メタリン酸基の加水分解率は 48 時間摩砕物では全リン酸分のわずか 3.8% であるが、その後 96 時間で 14.3%、120 時間で 20.1%、168 時間で 35.6%、216 時間で 51.3%、264 時間で 67.1% のように増大し、加水分解過程においてオルトリン酸基からヘキサポリリン酸基にいたる各種鎖長の縮合リン酸基が生成することがたしかめられた。とくにすべてのペーパークロマトグラムについてピロリン酸基の生成量はもっとも多く、最高で全リン酸分の 37% にまで達する。このようにメタリン酸基がオルトリン酸基に加水分解する過程でピロリン酸基が準安定性をしめすことは、さきの $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の摩砕にさいし、オルトリン酸基がピロリン酸基に脱水縮合しようとする傾向のあることと考えあわせ、注目すべき事象であると考ええる。

表 1 の No. 8 試料は $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 260°C, 2 時間の加熱によってえられた無定形物質の組成を比較のためかかげたが、264 時間摩砕物の組成と、きわめて一致している。すなわち、

7) S. Ohashi, J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 81, 830 (1959).

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解によりえられるものと同じ無定形物質が $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の摩砕によってえられたことになる。

さいごに摩砕機の摩砕能力と摩砕物の摩砕限界の問題についてのべておきたい。すなわち、摩砕物の状態と、摩砕時間との関係は、使用した摩砕機の摩砕能力によりかなりことなる。したがってさらに破壊能力の大きい粉碎機をもちいれば、本報でみられたような $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の摩砕限界をこえてピロリン酸塩の生成量をさらに増大させることができるかもしれないし、 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の加水分解もさらに促進されて、すみやかにオルトリン酸基の大きさにまで切断できるかもしれない。

3.3 摩砕物のアンモニア処理

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の摩砕物、 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の摩砕物ともに大気中で不安定であることはすでにのべた。さきに著者らは $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解によってえられた吸湿性の無定形物質を安定化させるためアンモニア処理による結晶化をこころみたが¹⁾、本報でもこれと同じ方法によって摩砕物の安定化をこころみた。すなわち、無定形化のいちじるしく進行している $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 90°C, 168 時間摩砕物および $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の常温, 264 時間摩砕物(図 3, 図形 J)をえらび、常温で $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 飽和空気中におき、10 日後の結晶化状態を X 線回折図形変化 10~20° (2θ) から求めたものが図 4 である。測定条件は図 1 の場合と同じである。ま

図 4 摩砕物のアンモニア処理後の X 線回折図形

K: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 90°C, 168 hr 摩砕物
L: $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の常温, 264 hr 摩砕物

表 2 アンモニア処理による摩砕物の組成変化

モル比	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 摩砕物(90°C, 168hr)		$\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 摩砕物 (常温, 264 hr)	
	処理前	処理後 ^{a)}	処理前 ^{b)}	処理後 ^{c)}
$\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	0.50	3.18	0.60	2.76
$\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	—	1.56	—	1.89
溶解率 (P_2O_5 %) ^{d)}	96.4	97.7	90.6	99.4
可溶性 P_2O_5 /全 P_2O_5 (%)				
ortho-	85.2	88.3	21.3	19.8
pyro-	14.8	11.7	37.2	75.4
tripoly-	—	—	11.3	4.8
higher poly-	—	—	30.2	—

a) 10 日間処理物, 図 4, 図形 K, b) 図 3, 図形 J, c) 10 日間処理物, 図 4, 図形 L, d) EDTA 中性溶液, 24 hr 溶解分.

た、アンモニア処理前後の摩砕物の組成変化を表 2 にしめた。

アンモニア化にともない無定形物質はしだいに結晶化して X 線回折図形上に多くのピークがあらわれる。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 摩砕物は微晶質の $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ からなるものと思われるが、アンモニア化により前者は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と無定形 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とに分解し、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ だけが図形 K に観察される。アンモニア化によるピロリン酸基の減少はいちじるしいものではないが、そのアンモニア化反応生成物は図形上でみとめることはできなかった。つぎに、供試した $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ の摩砕物は各種鎖長の縮合リン酸水素カルシウムの混合物であるが、アンモニア化により、 $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶がしだいに発達してゆくのが図形 L のように観察される。ペーパークロマトグラム上では高鎖長縮合リン酸基はほとんど消滅し、分解物のすべがピロリン酸基に移行しようとしている。同じような現象は $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の無定形熱分解生成物のアンモニア化のさいにもみとめられたが、アンモニアアルカリ性で高鎖長縮合リン酸基が分解されやすいこと、アンモニア化反応生成物である $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が低溶解性で安定結晶をつくりやすいことに起因するものと思われる。

(昭和 43 年 5 月 31 日, 石膏石灰学会第 37 回学術講演会講演)

本報告の実験は本学学生, 安江 任君, 石井 弘君, 小山正俊君の熱心な協力のもとにおこなわれた。さらに昭和 42 年度文部省科学研究費の援助をうけたことを付記し感謝の意を表する。